

B41

**Title:** Manufacture of cationic dye-dyeable cyclic polyester oligomers with high yield as material for high-molecular weight polyesters with good dyeability

**Inventor (Author):** Honda, Keisuke; Ichikawa, Tomoko; Aoyama, Masatoshi

**Location:** Japan,

**Assignee:** Toray Industries, Inc.

**Patent:** Japan Kokai Tokkyo Koho ; JP 2002293902 A2 **Date:** 20021009

**Application:** JP 200192835 (20010328)

**Pages:** 8 pp.

**CODEN:** JKXXAF

**Language:** Japanese

**Class:** C08G-063/688A; C08G-063/692B

**Abstract:**

Title oligomers are manufd. from (A) cationic dye-dyeable arom. dicarboxylic acids or their derivs. and diols, or (B) linear polyester oligomers obtained by esterification or transesterification of the dicarboxylic acids (derivs.) with diols. Thus, 83 parts ethylene glycol was esterified with 284 parts 5-sodiosulfoisophthalic acid and the resulting linear oligomer with d.p. 3.0 was cyclized in the presence of  $Ti(OCHMe_2)_4$  in  $\alpha$ -methylnaphthalene to give 92% a cyclic oligomer with d.p. 3.0. (Abstract ordered from CAS)

**Section:**

CA237003 Plastics Manufacture and Processing

**Identifiers:** cationic dye dyeable polyester material, cyclic ethylene glycol sodiosulfoisophthalic acid oligomer manuf

**Descriptors:**

Dyes ...

cationic; manuf. of cationic dye-dyeable cyclic polyester oligomers as material for high-mol. wt. polyesters with good dyeability

Polyesters, preparation ...

cyclic, oligomeric; manuf. of cationic dye-dyeable cyclic polyester oligomers as material for high-mol. wt. polyesters with good dyeability

Polymerization ...

oligomerization; manuf. of cationic dye-dyeable cyclic polyester oligomers as material for high-mol. wt. polyesters with good dyeability

**CAS Registry Numbers:**

195519-64-3P 425629-38-5P 464885-71-0P 464892-52-2P cyclic, oligomeric; manuf. of cationic dye-dyeable cyclic polyester oligomers as material for high-mol. wt. polyesters with good dyeability

54640-34-5DP 56815-35-1DP 464885-64-1DP 464885-67-4DP cyclized, oligomeric; manuf. of cationic dye-dyeable cyclic polyester oligomers as material for high-mol. wt. polyesters with good dyeability

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-293902  
(P2002-293902A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002.10.9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 G 63/688  
63/692

識別記号

F I  
C 0 8 G 63/688  
63/692

テーマコード(参考)  
4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-92835(P2001-92835)

(22) 出願日 平成13年3月28日 (2001.3.28)

(71) 出願人 000003159  
東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
(72) 発明者 本田 圭介  
静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島  
工場内  
(72) 発明者 市川 智子  
静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島  
工場内  
(72) 発明者 青山 雅俊  
静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島  
工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 環状ポリエステルオリゴマーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高重合度で染色性良好なポリエステルの原料となり得る環状ポリエステルオリゴマーの製造において、従来公知の製造方法に比べ、経済性が高められた環状ポリエステルオリゴマーの製造方法を提供するものである。

【解決手段】 環状ポリエステルオリゴマーの製造において、カチオン染料染着座席成分を含有する芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とジオール、またはカチオン染料染着座席成分を含有する芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とジオールとのエステル化反応またはエステル交換反応により得られた直鎖状ポリエステルオリゴマーを用いることを特徴とする環状ポリエステルオリゴマーの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】カチオン染料染色座席成分を含有する芳香族エステル構造からなる環状ポリエステルオリゴマーの製造において、カチオン染料染色座席成分を含有する芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とジオールとを用いることを特徴とする環状ポリエステルオリゴマーの製造方法。

【請求項2】カチオン染料染色座席成分を含有する芳香族エステル構造からなる環状ポリエステルオリゴマーの製造において、カチオン染料染色座席成分を含有する芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とジオールとのエステル化反応またはエステル交換反応により得られた直鎖状ポリエステルオリゴマーを用いることを特徴とする環状ポリエステルオリゴマーの製造方法。

【請求項3】環状ポリエステルオリゴマーの平均重合度が2～10の範囲にあることを特徴とする請求項1または2記載の環状ポリエステルオリゴマーの製造方法。

【請求項4】カチオン染料染色座席成分がスルホイソフタル酸アルカリ金属塩、スルホイソフタル酸ホスホニウム塩から選ばれた少なくとも1種以上の化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の環状ポリエステルオリゴマーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カチオン染料染色座席成分を含有する芳香族エステル構造からなる環状ポリエステルオリゴマーの製造方法に関する。詳しくは、本発明で得られた環状ポリエステルオリゴマーにより、高重合度で染色性良好なポリエステルを提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリエステルは、その優れた性質のゆえに、繊維用、フィルム用、ボトル用をはじめ広く種々の分野で用いられている。なかでもポリアルキレンテレフタレートは機械的強度、化学特性、寸法安定性等に優れるため、衣料用途や産業用途などを主体に広く使用されている。しかしながら、ポリアルキレンテレフタレートは染色されにくく、高温、高圧条件で染めるとか、キャリアー染色しなければならないなど、経済的、操業的な課題を持つうえに、鮮明な色彩を出しにくいという品質上の欠点を有している。

【0003】鮮明発色性を得るためには、例えば、特公昭34-10497号公報に記載されているように、芳香族ポリエステルに5-ナトリウムスルホイソフタル酸のような染色座席を持つ化合物を共重合することによってカチオン染料で染色可能とする試みが提案されている。しかしながら、この方法では、該成分の共重合によってポリマーの溶融粘度が著しく増大し、重合度を十分に上げることが困難になる。

【0004】このような課題に対して、従来公知の方法

として、ポリアルキレングリコールを第3成分として添加することでポリマーの増粘作用が抑えられることが知られている。しかしながら、この方法ではある程度の増粘抑制効果は得られるものの、添加剤によるコストアップがあり、経済性に好ましいものではない。このような課題に対して、例えば特開平7-25999号公報に記載されているように、ポリエステルにスルホテレフタル酸ホスホニウム塩を0.1～10モル%共重合することによってポリマーの増粘作用をかなりの程度まで抑制できることが提案されている。しかしながら、第3成分の添加はないものの、染色座席を持つ化合物であるスルホテレフタル酸ホスホニウム塩は従来公知の5-ナトリウムスルホイソフタル酸等に比べかなり高価であるため、経済性に好ましいものではない。

【0005】一方、一般にポリアルキレンテレフタレートは、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とアルキレングリコールから製造されるが、高分子量のポリマーを製造する商業的なプロセスでは、熔融重合を行った後、固相重合により高重合度化する方法が広く用いられている。しかしながら、固相重合により高重合度化する方法は以下に述べるような幾つかの好ましくない特性を有している。

【0006】例えば、固相重合を行うにはポリエステルチップの乾燥工程等の設備上のコストアップが大きく、また、チップの滞留時間が長いことから、その生産性を大きく改善することが求められている。

【0007】このような課題に対して、例えばWO96/22319号公報では、熔融状態にある重合度5～35のポリエチレンテレフタレートプレポリマーを、120～210℃で冷却し、ペレット化と同時に結晶化させるか、または、重合度5～35のペレット状の非晶質ポリエチレンテレフタレートプレポリマーを120～210℃に急速に加熱して結晶化させたポリエチレンテレフタレートプレポリマーを230～240℃で固相重合を行う方法が提案されている。これにより、熔融重縮合工程を省略して固相重合を行うことで、設備費の低減を提案している。しかし、熔融重縮合を省略することによる設備費の低減にはなっているものの、ポリエチレンテレフタレートを高重合度化させるためには、固相重合工程にてかなりの反応時間を有するため、従来の生産性を改善するには不十分である。

【0008】一方、環状ポリエステルオリゴマーを用いた開環重合反応が注目を集めている。例えば、マクロモレキューズ(ブルネル、31(4782)、1998)(Macromolecules(Daniel J. Brunelle, 31(4782), 1998))に掲載されている環状ポリエステルオリゴマーの開環重合に関して、極めて短時間に高重合度化したポリマーが得られることを報告している。該報告においては、ジオールと塩化テレフタロイルを原料に用いて立体障害のないアミン触媒存在下で縮合させることによって環状

ポリエステルオリゴマーが調製されている。しかし、アミン触媒及び塩化テレフタロイルのような腐食性の酸塩化物を用いる従来法は、環境面で不利な塩化物を要求すると共に、副生物のアミン塩の形成に関わって高価な再循環段階を要求するので好ましくない。

【0009】また、特開平8-225633号公報に提案されている大環状ポリエステルオリゴマーは、低粘度を示し、緻密な繊維性アレフォームに容易に含浸し得ることから複合材用のマトリクスとして注目されている。また、大環状ポリエステルオリゴマーは、得られるポリマーよりもかなり低い温度で熔融し重合することから、熔融流れ、重合及び結晶化が等温的に生じ得るので、熱的なサイクルに要求される時間、経費及び工具が少なく済むことが挙げられている。しかしながら、環状ポリエステルオリゴマーの原料となる直鎖状ポリエステルオリゴマーの原料合成に関して、ジメチルテレフタレートとブタンジオールが開示されているに過ぎず、より高重合度で染色性良好なポリエステルの製造を行う場合、染色座席を有していないため染色性が低く、染色性良好なポリエステルを得ることは困難である。

【0010】また、特開2000-136178号公報では、5-スルホイソフタル酸ジアルキルエステル金属塩(A)とグリコール(B)とを、必要により触媒(C)の存在下、モル比(B)/(A)が1.5、5以上でエステル交換反応することにより、安定性のよい5-スルホイソフタル酸ジグリコールエステル金属塩のグリコール溶液を提案している。しかしながら、該製造方法により得られた該グリコール溶液を用いたポリエステルの改質では染色性良好なポリエステルを得ることはできないものの、高重合度で染色性良好なポリエステルの原料となり得る環状ポリエステルオリゴマーの製造に関しては、該化合物を副生物として扱っておらず、その収率も低いものである。

【0011】上記のような背景から、高重合度で染色性良好なポリエステルの原料となり得る環状ポリエステルオリゴマーを経済的に得ることが求められている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解消して、高重合度で染色性良好なポリエステルの原料となり得る環状ポリエステルオリゴマーの経済的な製造方法を提供するものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】前記した本発明の目的は、カチオン染料染色座席成分を含有する芳香族エステル構造からなる環状ポリエステルオリゴマーの製造において、カチオン染料染色座席成分を含有する芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とジオールとを用いることを特徴とする環状ポリエステルオリゴマーの製造方法により達成される。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明における環状ポリエステルオリゴマーは、カチオン染料染色座席成分を含有する芳香族エステル構造からなり、カチオン染料染色座席成分を含有する芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とジオール、または該芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とジオールとのエステル化反応またはエステル交換反応により得られた直鎖状ポリエステルオリゴマーを用いて製造するものである。

【0015】カチオン染料染色座席成分を含有する化合物としては、スルホイソフタル酸のアルカリ金属塩、スルホイソフタル酸のホスホニウム塩及びこれから誘導されるエステル形成性誘導体を挙げることができる。具体的には、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-リチウムスルホイソフタル酸等のスルホイソフタル酸のアルカリ金属塩、5-(テトラアルキル)ホスホニウムスルホイソフタル酸及びこれから誘導されるエステル形成性誘導体を挙げることができる。なかでも、染色性の点から、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-リチウムスルホイソフタル酸、5-(テトラブチル)ホスホニウムスルホイソフタル酸及び5-(テトエチル)ホスホニウムスルホイソフタル酸が好ましい。また、スルホイソフタル酸のアルカリ金属塩及びスルホイソフタル酸のホスホニウム塩から誘導されるエステル形成性誘導体としては、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジアルキルエステル、5-(テトラアルキル)ホスホニウムスルホイソフタル酸ジアルキルエステル等が挙げられる。アルキル基としては、炭素数1~4のアルキル基としてとしてメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基等が挙げられる。なかでも、エステル交換反応性の点から、アルキル基がメチル基が好ましく、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルエステル、5-リチウムスルホイソフタル酸ジメチルエステル、5-(テトラブチル)ホスホニウムスルホイソフタル酸ジメチルエステル及び5-(テトエチル)ホスホニウムスルホイソフタル酸ジメチルエステルが好ましい。

【0016】本発明の環状ポリエステルオリゴマーの製造方法としては、カチオン染料染色座席成分を含有する芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とジオールとを用いる(A法)か、カチオン染料染色座席成分を含有する芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とジオールとのエステル化反応またはエステル交換反応により得られた直鎖状ポリエステルオリゴマーを用いる(B法)環状ポリエステルオリゴマーを製造するものである。

【0017】A法としては、カチオン染料染色座席成分を含有する芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とジオールとを用いることにより、直接、環状ポリエステルオリゴマーを製造する。

【0018】カチオン染料染色座席成分を含有する化合物としては、上記のとおり、スルホイソフタル酸のアルカリ金属塩、スルホイソフタル酸のホスホニウム塩及び

これらから誘導されるエステル形成性誘導体を挙げることができる。

【0019】ここで、ジオール成分としては、得られる環状ポリエステルオリゴマーを原料に用いたポリエステルの製造に適していれば特に限定されることはなく、具体的には、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。

【0020】また、環状ポリエステルオリゴマーの製造方法に関して、従来公知の方法にて行っても良く、特に限定されない。例えば、ポリマーレターズ（ハンブ、5（1057）、1967）（Polymer Letters (F. Lynn Ham, 5(1057), 1967)）に掲載されている環状ポリエステルオリゴマーの合成方法において、溶媒として $\alpha$ -メチルナフタレンを、環化触媒としてテトライソプロピルチタネートを用いることを報告している。また、特開平8-225633号公報では、溶媒としてオルト-メターまたはパラ-テルフェニル等のような炭化水素を、環化触媒として有機スズ化合物、及びまたはテトラアルコキシチタネート等を用いることを提案している。よって、本発明にて用いられる溶媒としては、 $\alpha$ -メチルナフタレン、オルト-メターまたはパラ-テルフェニル等のような炭化水素を用いれば良く、環化触媒としては有機スズ化合物、及びまたはテトラアルコキシチタネート等を用いれば良く、特に限定されるものではない。また、環化触媒の添加量は、生成する環状ポリエステルオリゴマーに対して金属重量で、0.01重量%～2重量%であることが、環化反応の反応速度及び経済性の点から好ましく、0.1重量%～1重量%であることがさらに好ましい。

【0021】また、ジカルボン酸またはその誘導体とジオールとの環化反応を行う際のジオール成分/ジカルボン酸成分の仕込みモル比が1～2となる範囲にあることが好ましい。

【0022】ここで、ジオール成分/ジカルボン酸成分の仕込みモル比を1以上にすることにより、環化反応の時間が短くなることから生産性が向上し、経済的に好ましい。また、仕込みモル比を2以下にすることにより、環化反応により得られる環状ポリエステルオリゴマーの収率が向上するため、経済的に好ましい。よって、より好ましくは、ジオール成分/ジカルボン酸成分の仕込みモル比が1.1～1.5となる範囲であり、さらに好ましくは1.25～1.40となる範囲である。

【0023】また、得られた環状ポリエステルオリゴマーの平均重合度は2～10であることが好ましく、より好ましくは2～5である。

【0024】一方、B法としては、カチオン染料染着座席成分を含有する芳香族ジカルボン酸とジオールとのエ

ステル化反応を行うか、または、カチオン染料染着座席成分を含有する芳香族ジカルボン酸ジアルキルエステルとジオールとのエステル交換反応を行うことにより得られる直鎖状ポリエステルオリゴマーを得ることが好ましい。

【0025】カチオン染料染着座席成分を含有する芳香族ジカルボン酸とジオールとのエステル化反応においては、まず、ジカルボン酸とジオールとのエステル化反応を行う際のジオール成分/ジカルボン酸成分の仕込みモル比が1～2となる範囲にある直鎖状ポリエステルオリゴマーを用いることが好ましい。

【0026】ここで、ジオール成分/ジカルボン酸成分の仕込みモル比を1以上にすることにより、エステル化反応の時間が短くなることから生産性が向上し、経済的に好ましい。また、仕込みモル比を2以下にすることにより、エステル化反応により得られる直鎖状ポリエステルオリゴマーに対して過剰なジオール成分を必要としないため、経済的に好ましい。よって、より好ましくは、ジオール成分/ジカルボン酸成分の仕込みモル比が1.1～1.5となる範囲であり、さらに好ましくは1.25～1.40となる範囲である。

【0027】本発明の目的において、ジカルボン酸とジオールとのエステル化反応を行う際のジオール成分/ジカルボン酸成分の仕込みモル比が1～2となる範囲において、バッチ式重合プロセスによる直鎖状ポリエステルオリゴマーの製造を行っても良いが、より経済的に環状ポリエステルオリゴマーを製造するために、連続重合プロセスにおけるエステル化反応が終了した時点の直鎖状ポリエステルオリゴマーを用いても良い。ここで、連続重合プロセスとは、エステル化反応槽、予備重合槽及び最終重合槽の3槽以上からなるものであり、連続重合プロセスにおけるエステル化反応が終了した時点の直鎖状ポリエステルオリゴマーを用いる際には、エステル化反応が実質的に終了するエステル化反応槽を経由したものが良く、その後の予備重合槽を経由したものでよい。ここで、予備重合槽における重合反応の方法は、従来公知のいずれの方法を適用しても良く、例えば、反応物を昇温するとともに減圧して脱離ジオール成分及びその他の副生物等を除去しながら所定の重合度まで高める方法や、反応系を減圧にする代わりに不活性ガスを吹き込み、重合度を高める方法等を適用することができる。

【0028】また、本発明における直鎖状ポリエステルオリゴマーの平均重合度は2～10であることが好ましく、より好ましくは2～5である。直鎖状ポリエステルオリゴマーは、連続重合プロセスにおけるエステル化反応槽を経由したものをを用いても良く、かかる連続重合プロセスに関しては、従来既知の溶融重合工程を行う連続重合装置において、エステル化反応槽と予備重合槽との間の反応物移液配管に分岐管を設置しておき、ギアポンプ等にて移液量を制御する方法をとっても良い。

【0029】本発明では、直鎖状ポリエステルオリゴマーを生成するまでの任意の時点で反応系へエステル化触媒を添加せしめることで、さらにエステル化反応の反応速度を向上させ、より経済的に反応を進行せしめることができる。具体的なエステル化触媒の化合物としては、従来公知の種々のエステル化触媒を用いることができ、特にエステル化触媒能を有することが知られているスズ化合物及び／またはチタン化合物が好ましい。なお、直鎖状ポリエステルオリゴマーを生成するまでの任意の時点とは、ジカルボン酸とジオールのスラリー調製時及びエステル化反応工程における任意の時点を示す。

【0030】スズ化合物としては、ジブチルスズオキシド、塩化第一スズ、オクチル酸スズ、ラウリル酸スズ、モノブチルヒドロキシスズオキシド等が挙げられる。これらスズ化合物には、複数のスズ化合物分子が会合したり、若干の変化を伴ってオリゴマー化したものも含むことができる。

【0031】また、チタン化合物としては、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラステアрилチタネート、シュウ酸チタニルカリウム、シュウ酸チタニルリチウム等が挙げられる。特にその中でも、チタン化合物を主たる金属元素とする複合酸化物及びチタン化合物を主たる金属元素とするキレート剤含有化合物が好ましい。ここで、チタン化合物を主たる金属元素とする複合酸化物とは、例えばチタンアルコキシド化合物と、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、ゲルマニウム等のアルコキシド化合物から配位化学ゾル・ゲル法により製造されるが、特に限定されるものではない。また、チタン化合物を主たる金属元素とするキレート剤含有化合物とは、例えばエチレンジアミン4酢酸、ヒドロキシエチルイミノ2酢酸、ジエチレントリアミン5酢酸、トリエチレントトラミン6酢酸、クエン酸、マレイン酸またはこれらの混合物等のキレート剤を含有するチタン化合物であるが、特に限定されるものではない。

【0032】なお、エステル化触媒の添加量は、生成する環状ポリエステルオリゴマーに対して金属重量で、0.0001重量%～0.2重量%であることが、エステル化反応の反応速度の点から好ましく、0.0005重量%～0.1重量%であることがさらに好ましい。

【0033】一方、カチオン染料染着座席成分を含有する芳香族ジカルボン酸ジアルキルエステルとジオールとのエステル交換反応においては、まず、ジカルボン酸ジアルキルエステルとジオールとのエステル交換反応を行う際のジオール成分／ジカルボン酸ジアルキルエステル成分の仕込みモル比が1.6～1.5となる範囲にある直鎖状ポリエステルオリゴマーを用いることが好ましい。

【0034】ここで、ジオール成分／ジカルボン酸ジアルキルエステル成分の仕込みモル比を1.6以上にすることにより、エステル交換反応の時間が短くなることか

ら生産性が向上し、経済的に好ましい。また、仕込みモル比を1.5以下にすることにより、エステル交換反応により得られる直鎖状ポリエステルオリゴマーの後工程の環状ポリエステルオリゴマー合成工程において、過剰なジオール成分を除去する工程が必要としないため、経済的に好ましい。よって、より好ましくは、ジオール成分／ジカルボン酸ジアルキルエステル成分の仕込みモル比が1.8～1.0となる範囲であり、さらに好ましくは2～8となる範囲である。

【0035】本発明の目的において、ジカルボン酸ジアルキルエステルとジオールとのエステル交換反応を行う際のジオール成分／ジカルボン酸ジアルキルエステル成分の仕込みモル比が1.6～1.5となる範囲において、バッチ式重合プロセスによる直鎖状ポリエステルオリゴマーの製造を行っても良いが、より経済的に環状ポリエステルオリゴマーを製造するために、連続重合プロセスにおけるエステル交換反応が終了した時点の直鎖状ポリエステルオリゴマーを用いても良い。本発明における、連続重合プロセスにおけるエステル交換反応が終了した時点の直鎖状ポリエステルオリゴマーを用いるとは、エステル交換反応が実質的に終了するエステル化反応槽を経由したもので良く、その後の予備重合槽を経由したものでよい。また、バッチ式重合プロセスにおいては、エステル交換反応が終了した時点の直鎖状ポリエステルオリゴマーを用いても良いが、減圧して脱離ジオール成分及びその他の副生物等を除去しながら所定の重合度まで高める方法や、反応系を減圧にする代わりに不活性ガスを吹き込み、重合度を高める方法等を適用しても良い。

【0036】また、ジカルボン酸ジアルキルエステルとジオールとのエステル交換反応を行う際のジオール成分／ジカルボン酸ジアルキルエステル成分の仕込みモル比が1.6～1.5となる範囲において、バッチ式重合プロセスまたは連続重合プロセスにおけるエステル交換反応が終了した時点の直鎖状ポリエステルオリゴマーの平均重合度は2～1.0であることが好ましく、より好ましくは2～5である。

【0037】エステル交換反応で直鎖状ポリエステルオリゴマーを生成するまでの任意の時点で反応系へエステル交換反応触媒を用いることができる。具体的には、金属の酸化物、水酸化物、有機酸塩、アルコラート等が挙げられる。上記の金属としては、マンガン、リチウム、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、ニッケル、コバルト等が挙げられる。有機酸塩としては、酢酸、プロピオン酸等の炭素数2～6の脂肪族カルボン酸塩が挙げられる。アルコラートとしては、メチラート、エチラート等が挙げられる。

【0038】なお、エステル交換反応触媒の添加量は、生成する環状ポリエステルオリゴマーに対して金属重量で、0.001重量%～0.2重量%であることが、エ

ステル交換反応の反応速度の点から好ましく、0.005重量%~0.1重量%であることがさらに好ましい。

【0039】本発明において、上記B法による直鎖状ポリエステルオリゴマーを用いれば、環状ポリエステルオリゴマーの製造方法に関しては、従来公知の方法に行っても良く、特に限定されない。

【0040】また、得られた環状ポリエステルオリゴマーの平均重合度は2~10であることが好ましく、より好ましくは2~5である。

【0041】本発明において、カチオン染料染色座席成分を含有する芳香族エステル構造からなり、カチオン染料染色座席成分を含有する芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とジオールとのエステル化反応またはエステル交換反応により得られた直鎖状ポリエステルオリゴマーを用いるか、または、カチオン染料染色座席成分を含有する芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とジオールとを用いることから得られる環状ポリエステルオリゴマーは、実質的に純粋であり、純度は60%以上である。

【0042】なお、本発明において得られた環状ポリエステルオリゴマーはカチオン染料染色座席成分を有しているため、開環重合を行うことにより、高重合度で染色性良好なポリエステルを得ることができる。環状ポリエステルオリゴマーを用いた開環重合によるポリエステルの製造に関しては、環状ポリエステルオリゴマーを環状ポリエステルオリゴマー用触媒と接触せしめれば従来公知の方法に行っても良く、特に限定されない。

【0043】例えば、米国特許第5039783号公報、第5214158号公報及び第5231161号公報に記載されている各種の有機スズ化合物及びチタネートエステルを環状ポリエステルオリゴマー用触媒として用いても良く、特開平8-253573号公報にて提案されている、ジ-(1-ブチル)-2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオキシチタネート、ビス(2,2-ジメチル-1,3-プロピレン)チタネートまたは1-(1-ブトキシ)-4-メチル-2,6,7-トリオキサ-1-チタナビスクロ[2.2.2]オクタンのような環状チタン触媒を環状ポリエステルオリゴマー用触媒として用いても良い。また、マクロモレキュلز(ヨーク、33(3594)、2000)(Macromolecules(J. H. Youk, 33(3594), 2000))に記載されているアンチモン化合物及びビスマス化合物を環状ポリエステルオリゴマー用触媒として用いても良く、特に限定されない。

【0044】また、環状ポリエステルオリゴマー用触媒の添加量は、生成する環状ポリエステルオリゴマーに対して金属重量で、0.0001重量%~1重量%であることが、開環重合の反応速度及び生成するポリマーの重合度の点から好ましく、0.001重量%~0.3重量%であることがさらに好ましい。

【0045】添加量を0.0001重量%以上とすることにより、環状ポリエステルオリゴマー中に含まれる不

純物、特に水、ヒドロキシ化合物並びにカルボン酸及びその無水物を含み得る酸性の不純物に対して、触媒が失活しないため、重合度が高いポリマーが得られるため好ましい。また、添加量が1重量%以下にすることにより、触媒がポリマー末端基の一部となることによる環状ポリエステルオリゴマーの開環重合における成長反応の阻害とならず、重合度の高いポリマーが得られるため好ましい。

【0046】本発明において、環状ポリエステルオリゴマーと環状ポリエステルオリゴマー用触媒との接触は、160~320℃の温度が好ましく、環状ポリエステルオリゴマーの溶解性を高めるため、溶融状態にある熱可塑性ポリマーと混合し、重合を行っても良い。熱可塑性ポリマーとしては、付加重合系であるポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、フッ素樹脂、ポリメタクリル酸メチル等、重縮合系であるポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド等、重付加系であるポリウレタン等、開環重合系であるポリアセタール等があり、その中でもポリエステルが好ましい。具体的には、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリエチレン-1,2-ビス(2-クロロフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレートなどが挙げられる。本発明は、なかでも汎用的に用いられているポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、または主としてポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートからなるポリエステル共重合体において好適である。

【0047】また、溶融状態にある熱可塑性ポリマーが連続重合プロセスにおける予備重合槽または最終重合槽を経由したポリマーである場合は、該反応槽と開環重合反応槽の間の反応物移液配管に静的混合装置を設置しておき、該装置の直前に分岐管を通じて環状ポリエステルオリゴマーを供給する等の方法をとっても良い。また、連続重合プロセスにおける最終重合槽を経由しチップ化した熱可塑性ポリマーまたは既存のチップ化した熱可塑性ポリマーと環状ポリエステルオリゴマーを押出機にて溶融混合しても良い。ここで、押出機は特に限定されるものではないが、従来公知のものとして、1軸型混練機、2軸型混練機、ベント付き混練機等が挙げられる。

【0048】本発明において、耐熱性の向上や色調の改善を目的として、最終的に得られるポリエステルに対して任意の時点で、従来公知のリン化合物やコバルト化合物を添加しても良い。また、本発明において、必要に応じて公知の化合物、例えば艶消しのための無機粒子、酸化防止剤、断熱材、帯電防止剤、紫外線吸収剤等を添

加、含有しても良い。

【0049】上記したように、本発明は、カチオン染料染色座席成分を含有する芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とジオール、またはカチオン染料染色座席成分を含有する芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とジオールとのエステル化反応またはエステル交換反応により得られた直鎖状ポリエステルオリゴマーを用いることから環状ポリエステルオリゴマーを製造することにより、高重合度で染色性良好なポリエステルの原料となり得る環状ポリエステルオリゴマーの経済的な製造方法を提供することが可能となる。

【0050】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の物性値は以下に述べる方法で測定した。

(1) ポリマーの固有粘度 $[\eta]$

オルソクロロフェノールを溶媒として25℃で測定した。

(2) 反応物の平均重合度

液体クロマトグラフにおいて、予め同定した各重合度の低重合体ピーク面積の比率(UV吸収基準：%)から算出した。

【0051】実施例1

エチレングリコール83重量部、カチオン染料染色座席成分として5-ナトリウムスルホイソフタル酸284重量部を用い、140~160℃まで攪拌しながら4時間かけて昇温し、エステル化反応を行った。得られる反応物の平均重合度は3.0であった。この直鎖状ポリエステルオリゴマーを製造する工程を工程1とする。

【0052】次いで、得られた反応物を環状オリゴマー合成の反応槽に送液した。この反応槽では、溶媒として $\alpha$ -メチルナフタレンを、触媒としてテトライソプロピルチタネート0.8重量部を用いた。該反応槽の平均滞留時間は1時間であった。得られた反応物を溶媒除去槽に送液し、 $\alpha$ -メチルナフタレンを除去した後、続いて固体析出槽に送液し、ヘキサンを添加することで、溶媒中に含まれる反応物を析出させた。得られた混合物を、遠心分離・流動床式乾燥機を経由することで、ヘキサンから分離し、カチオン染料染色座席成分を含有する環状ポリエステルオリゴマーを得た。得られる反応物の平均重合度は3.0であり、収率は92%だった。この環状

ポリエステルオリゴマーを製造する工程を工程2とする。

【0053】実施例2

工程1における原料及び触媒、工程2における溶媒及び触媒の種類・添加量を変更する以外は実施例1と同様にして環状ポリエステルオリゴマーを製造した。得られた反応物の平均重合度は2.3、収率は90%であり、経済的に環状ポリエステルオリゴマーを製造することができた。

【0054】実施例3

直鎖状ポリエステルオリゴマーを経由せず、直接環状ポリエステルオリゴマーを合成した。工程2における原料及び触媒の種類・添加量を変更する以外は実施例1と同様にして環状ポリエステルオリゴマーを製造した。得られた反応物の平均重合度は2.1、収率は91%であり、経済的に環状ポリエステルオリゴマーを製造することができた。

【0055】実施例4

直鎖状ポリエステルオリゴマーを経由せず、直接環状ポリエステルオリゴマーを合成した。工程2における原料及び触媒の種類・添加量を変更する以外は実施例1と同様にして環状ポリエステルオリゴマーを製造した。得られた反応物の平均重合度は2.5、収率は87%であり、経済的に環状ポリエステルオリゴマーを製造することができた。

【0056】比較例1

本発明外であるカチオン染料染色座席成分を含まない化合物を用いてエステル化反応を行ったため、環状ポリエステルオリゴマーを得ることはできたものの、該化合物を用いた開環重合により得られたポリエステルの染色性は低いものとなった。

【0057】比較例2

本発明外であるカチオン染料染色座席成分を含まない化合物である、ブチレングリコール及びジメチルテレフタレートを用い、得られた直鎖状ポリエステルオリゴマーと5-ナトリウムスルホイソフタル酸塩化合物を用いて環状ポリエステルオリゴマーを製造したが、環状ポリエステルオリゴマーを得ることはできたが、副生物の影響により、連続運転での生産性は大きく低下した。

【0058】

【表1】



			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
工程1 (直鎖状 ポリマー 合成)	反応 条件	原料(ジオール/ジカルボン酸成分)	エチレン・グリコール/5-ナトリウムジイソフタル酸	ブチレン・グリコール/5-ナトリウムジイソフタル酸	直鎖状ポリマー合成を経由せず、直接環状ポリマー合成を行った	直鎖状ポリマー合成を経由せず、直接環状ポリマー合成を行った	エチレン・グリコール/5-ナトリウムジイソフタル酸	ブチレン・グリコール/5-ナトリウムジイソフタル酸
		仕込みモル比 触媒 <sup>*</sup> (重量%)	1.33 なし	1.85 TBT 0.011			1.10 なし	2.50 TBT 0.010
	平均滞留時間 (時:分)	4:00	4:10			4:40	4:20	
	反応物の平均重合度		3.0	2.3			7.5	1.9
工程2 (環状ポリ マー合 成)	反応 条件	原料(ジオール/ジカルボン酸成分)	上記環状ポリマーを使用	上記環状ポリマーを使用	ブチレン・グリコール/5-(4-ヒドロキシフェニル)-2,2,4,4-テトラメチル-1,3-ジイソプロピルベンゼン	ブチレン・グリコール/5-ナトリウムジイソフタル酸	上記環状ポリマーを使用	5-ナトリウムジイソフタル酸塩化物和直鎖状ポリマーから環状ポリマーを得ることはできたが、副生物の影響により、連続運転での生産性は大きく低下した
		仕込みモル比 溶媒 触媒 <sup>*</sup> (重量%)	— α-ナフチル TPT 0.25	— α-ナフチル TBT 0.18	1.40 α-ナフチル TPT 0.10	1.23 α-ナフチル MBO 0.12	— α-ナフチル MBO 0.20	1:10
	平均滞留時間 (時:分)	1:00	1:10	1:40	1:30			
	反応物の平均重合度		3.0	2.3	2.1	2.5	7.5	
おむね染料着座席成分を含有する環状ポリマーの収率(%)			92	90	91	87	0	

\* 1 触媒: TBT=トリブチルチン、TPT=トリイソプロピルチン、MBO=モノブチルジメチルケトン

【0059】

【発明の効果】本発明の製造方法により、従来公知の製

造方法に比べ、より経済的に環状ポリエステルオリゴマ  
ーを得ることが可能となる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J029 AA03 AB01 AB04 AC04 AE02  
AE03 CB05B CH02 CH03  
DB02 DC08